

0/525442

PCT/JP03/10934

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月30日

出願番号  
Application Number: 特願2002-252608  
[ST. 10/C]: [JP2002-252608]

出願人  
Applicant(s): 三菱住友シリコン株式会社

REC'D 17 OCT 2003

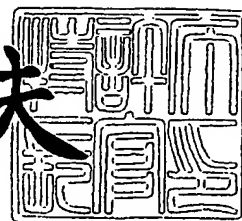
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3080541

【書類名】 特許願

【整理番号】 1177

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/324

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 ▲裴▼ 昭益

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 中田 嘉信

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 金子 健一

【特許出願人】

    【識別番号】 302006854

    【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096862

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 千春

    【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

    【識別番号】 100067046

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 尾股 行雄

    【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057761

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アニールウェーハのボロン汚染消滅方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が 5 % 乃至 100 % である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することを特徴とするアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

【請求項 2】 混合ガス雰囲気下での昇温時の処理温度が 700 乃至 1200 °C である請求項 1 に記載のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

【請求項 3】 不活性ガスへの水素ガスの混合率が 10 % 乃至 30 % である混合ガス雰囲気下で昇温を行う請求項 1 または 2 に記載のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アニールウェーハのボロン汚染消滅方法に関する。更に詳しくは、ウェーハ表面の電気特性の変化によるデバイス（半導体素子）の歩留まり低下の原因である高温アニール処理時のボロン付着物のウェーハ内部への拡散を防ぐために、アニール処理直前に行うウェーハ表面のボロン汚染消滅方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

デバイスの集積度が高くなると、シリコンウェーハ表面近傍の結晶欠陥がデバイスの歩留まりに大きく影響する。それゆえ、結晶欠陥のない高品質シリコンウェーハが求められている。このようなウェーハとして、従来、エピタキシャル成長を用いる方法が一般的であった。近年、シリコンウェーハを不活性ガス雰囲気下で高温処理（アニール処理）し、表面近傍の結晶欠陥を除去したアニールウェーハと呼ばれるウェーハが開発されている。

## 【0003】

しかしながらアニール処理の欠点として、以下のことが挙げられる。アニール処理前のウェーハ表面には自然酸化膜が形成されており、さらに、ウェーハが曝される環境或いはアニール処理前に行うウェーハ洗浄のためのケミカル処理に由来するボロン付着物（例えば、 $\text{BF}_3$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  等）が存在している。不活性ガス雰囲気下でのアニール処理に伴い、ボロン付着物はウェーハ内部に拡散し、表面近傍のボロン濃度が増加する。その結果、デバイスのアクティブ領域に近い表面の電気特性が変わってしまい、デバイスの歩留まりが低下する。ウェーハ作成の段階で、ウェーハ表面へのボロンの付着を完全に防ぐのは、事実上、極めて困難であり、ボロン汚染の消滅方法、即ち、アニール処理に伴うウェーハ表面近傍のボロン濃度増加の防止方法が望まれていた。

## 【0004】

ウェーハ表面近傍のボロン濃度を一定にし、且つ結晶欠陥を除去するために特開 2002-100634 号公報には、シリコンウェーハに対し、水素ガス含有雰囲気による熱処理を行うことにより、自然酸化膜が除去される前に付着ボロンを除去し、その後不活性ガス雰囲気により熱処理する技術が開示されている。雰囲気中の水素ガス濃度としては、0.1% から爆発下限値である約 4% 以下が好適であるとしている。しかしながら、この技術をもってしてもアニール処理したウェーハ表面のボロン濃度はバルク中の濃度に比べて依然として高くなる傾向があり、必ずしも満足のいくものではなかった。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、上述した背景に鑑み、ウェーハの表面とバルク中のボロン濃度をほぼ等しくすることができる、ウェーハのアニール処理に伴うボロン汚染の消滅方法を提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明によるアニールウェーハのボロン汚染消滅方法は、表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロ

ンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が5%乃至100%である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することを特徴とするものである。

#### 【0007】

前述したように、特開2002-100634号公報には、水素ガス含有雰囲気による熱処理を行うことにより、自然酸化膜が除去される前に付着ボロンを除去し、その後不活性ガス雰囲気により熱処理する技術が開示されているが、水素ガス含有雰囲気中の水素ガス濃度としては、0.1%から爆発下限値である約4%以下が好適であるとしている。これは、熱処理炉の気密性を高めるシール構造や防爆設備を不要とし、常圧炉を使用することを前提としているためである。従って、水素ガス濃度が5%以上のガスに関しては全く検討がなされていない。また、熱処理の温度範囲は900～1100℃であり、これは自然酸化膜のエッチング速度と付着ボロンの気化、飛散との兼ね合いから決まると推論している。

#### 【0008】

本発明者らは、水素ガス濃度を限定することなく、不活性ガスと水素ガスの混合ガスについて検討を行った結果、水素ガス混合率が5%以上の混合ガス雰囲気下で昇温を行った後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することでウェーハの表面ボロン濃度とバルク中のボロン濃度がほぼ等しくなるという望ましい結果が得られることが分かった。水素ガス混合率が5%より低いと、ウェーハの表面ボロン濃度はバルク中のボロン濃度に比べ極めて高くなり、抵抗率を大きく変化させてしまう。より好ましい水素ガス混合率は、10%乃至30%である。

#### 【0009】

本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法により、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理を行う過程を表した模式図を図1の(a)～(c)に示す。図1の(a)はアニール炉投入前の研磨したポリシュト・ウェーハの断面の模式図である。表面には自然酸化膜が形成され、酸化膜表面及び酸化膜中にボロンが存在している。(b)はアニール炉投入後の昇温段階である。アルゴンと水素との混合ガス雰囲気下、酸化膜全体が除去され

るので、表面及び酸化膜中のボロンが除去される。(c)は昇温が完了し、アニール温度に到達した段階である。不活性ガス雰囲気下、処理されるウェーハ表面には酸化膜及び付着ボロンは存在していない。

#### 【0010】

また、本発明では、混合ガス雰囲気下での昇温時の処理温度を700℃乃至1200℃で行うことができる。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について以下に説明する。図2は昇温、アニール処理および付随する工程の温度、ガス組成等のパラメータを経時的に示した工程図の一例である。

#### 【0012】

図2について説明する。ここでは、不活性ガスとしてアルゴンガスを使用している。まず、700℃でウェーハをアニール炉に投入し、アルゴンガスのみを用いてパージする。次いで所定の比率のアルゴンと水素の混合ガス雰囲気下で、5℃/分の速度で1200℃まで昇温する。その後、アルゴンガスのみの雰囲気とし、1200℃で1時間、アニール処理を行う。-3℃/分で700℃まで降温後、アニール炉からウェーハを取り出す。

#### 【0013】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例を挙げて具体的に記述するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

#### 【0014】

##### 【実施例1】

CZ方法により引上成長させたインゴットから切り出して研磨した(100)面方位のポリシュト・ウェーハ(PW)で、抵抗率 $20\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度( $1.8\ \text{atom}/\text{cm}^3$ )、直径200mmのP型シリコンウェーハを使用した。ウェーハはSC-1(アンモニア、過酸化水素、水の混合液)洗浄を2回行い、塩酸洗浄した後、アニール炉に投入した。このウェーハのクリーンルーム内放

置時間は約 1 週間であり、ウェーハ表面に自然酸化膜が形成され、ボロン付着物が存在する状態で供試されている。図 2 の工程に従って、アニール処理を行ったが、昇温工程については、アルゴンガスへの水素ガスの混合率 5 % の混合ガスを用いた。

#### 【0015】

得られたアニールウェーハにつき、広がり抵抗法（SR 法）によりウェーハ表面近傍の深さ方向のボロン濃度および抵抗率の変化を調べた。また、二次イオン質量分析法（SIMS 法）によりウェーハ表面近傍の深さ方向のボロン濃度の変化を調べた。

#### 【0016】

##### 【実施例 2】

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 25 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

#### 【0017】

##### 【実施例 3】

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 50 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

#### 【0018】

##### 【実施例 4】

水素ガス 100 % を用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

#### 【0019】

##### 【比較例 1】

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 1 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

#### 【0020】



実施例 1～4、および比較例 1 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布を図 3～図 7 に示す。ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_S$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) の比 ( $C_S / C_B$ ) を水素ガス濃度に対応させたグラフを図 8 に示す。また、 $C_S$  と  $C_B$  を各々、水素ガス混合率に対応させてプロットしたグラフを図 9 に示す。

#### 【0021】

これらの結果から、昇温時の混合ガス中の水素ガス混合率が 5 % 以上あれば、 $C_S$  と  $C_B$  との間に大きな差はないことが分かった。抵抗率に関しても同様のことが言える。また、図 9 から混合ガス中の水素ガス混合率が 10 乃至 30 % であれば  $C_S$  と  $C_B$  との間に殆ど差がない結果となっており、この範囲が、さらに好ましい水素ガスの混合率の範囲であることが分かる。一方、水素ガス混合率が 5 % より低いと、 $C_S$  は  $C_B$  に比べ極めて高くなり、抵抗率を大きく変化させてしまうことが分かった。このことから、本発明の目的を達成するためには昇温時の混合ガス中の水素ガス混合率は 5 % 以上必要であり、好ましくは 10 乃至 30 % であると言える。

#### 【0022】

実施例 1～4、および比較例 1 の S I M S 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布は、上述の S R 法で調べたボロン濃度分布の結果と同じ傾向を示した。また、混合ガス中の水素ガス混合率 25 % のサンプルがボロン濃度分布が最もフラットであり、好ましいことが分かった。水素ガス混合率 50 % 以上では表面ボロン濃度が減少する傾向にあり、混合ガス中のより好ましい水素ガス混合率は 10 乃至 30 % であるとした上述の結果とも一致した。

#### 【0023】

##### 【発明の効果】

以上に述べたように、本発明によれば、表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が 5 % 乃至 100 % である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することにより、アニールウェーハの

表面とバルク中のボロン濃度差が発生しない。その結果、ウェーハ表面の電気特性が変化することが無く、デバイスの歩留まり低下を確実にかつ効果的に防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法による工程の模式図である。

【図 2】 本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法を実施するための工程図の一例である。

【図 3】 実施例 1 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

【図 4】 実施例 2 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

【図 5】 実施例 3 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

【図 6】 実施例 4 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

【図 7】 比較例 1 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

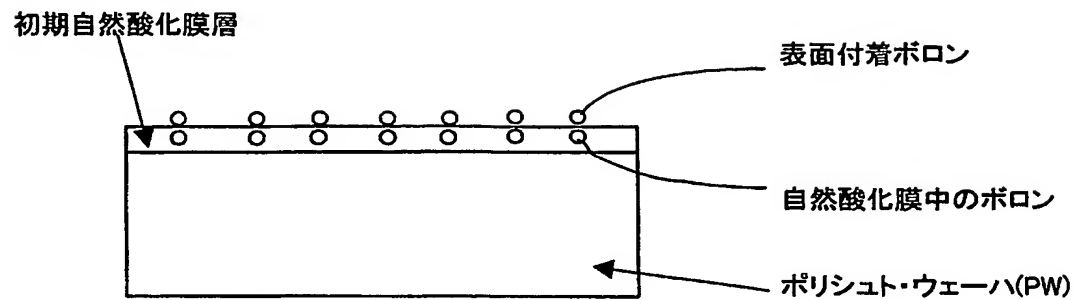
【図 8】 ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_S$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) の比を水素ガス混合率に対応させたグラフである。

【図 9】 ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_S$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) を各々、水素ガス混合率に対応させてプロットしたグラフである。

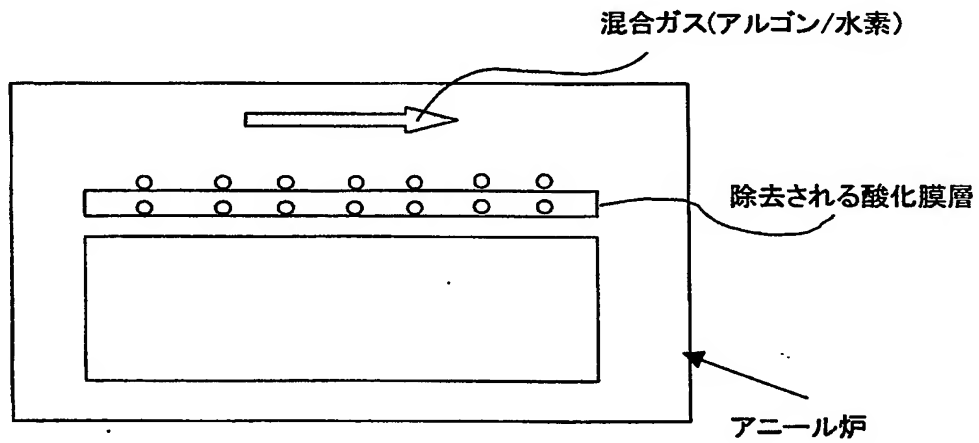
【書類名】 図面

【図 1】

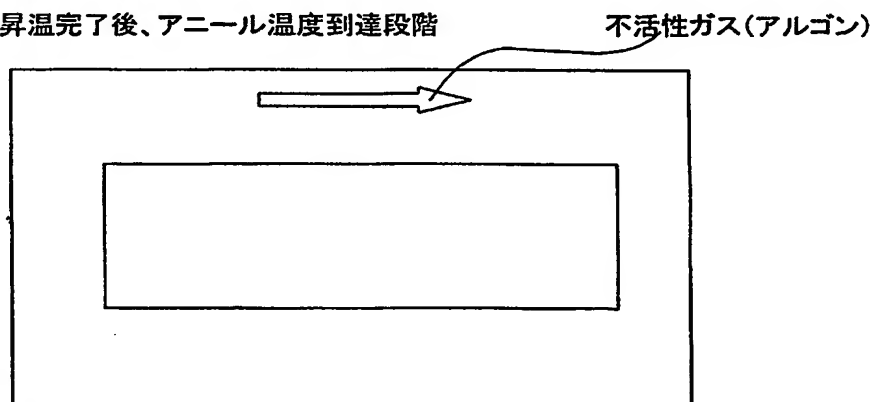
(a) アニール炉投入前



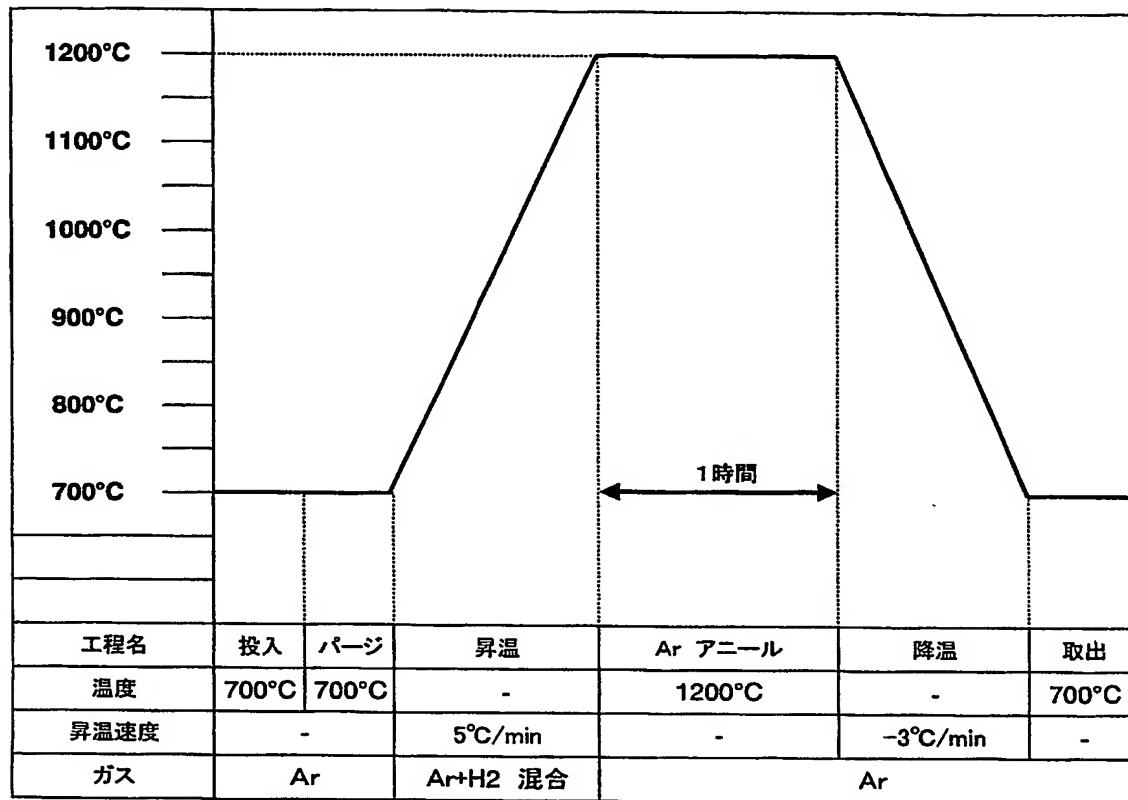
(b) 昇温段階



(c) 昇温完了後、アニール温度到達段階

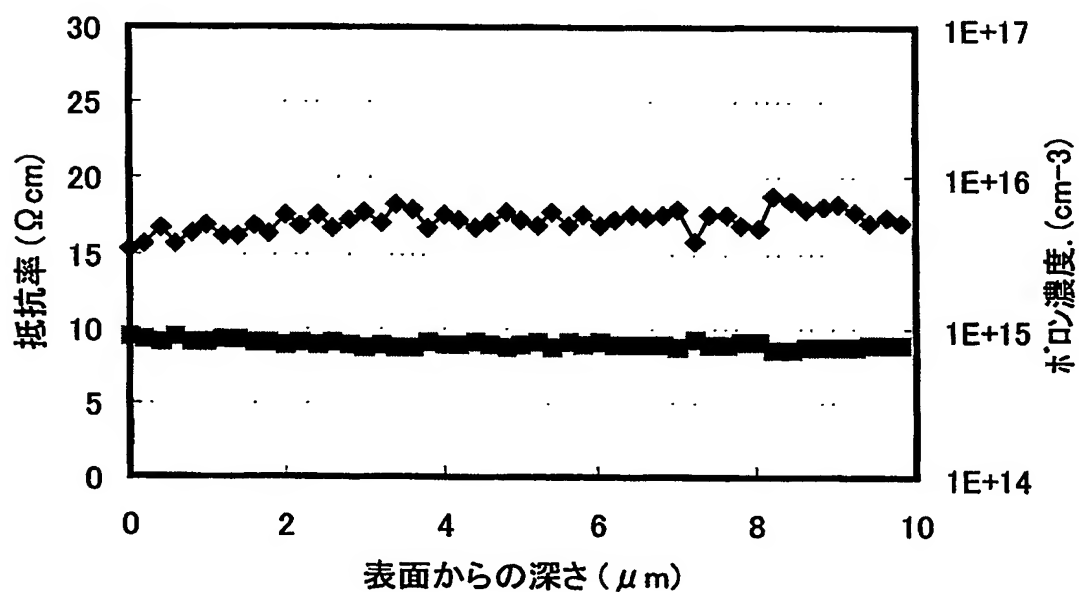


【図 2】

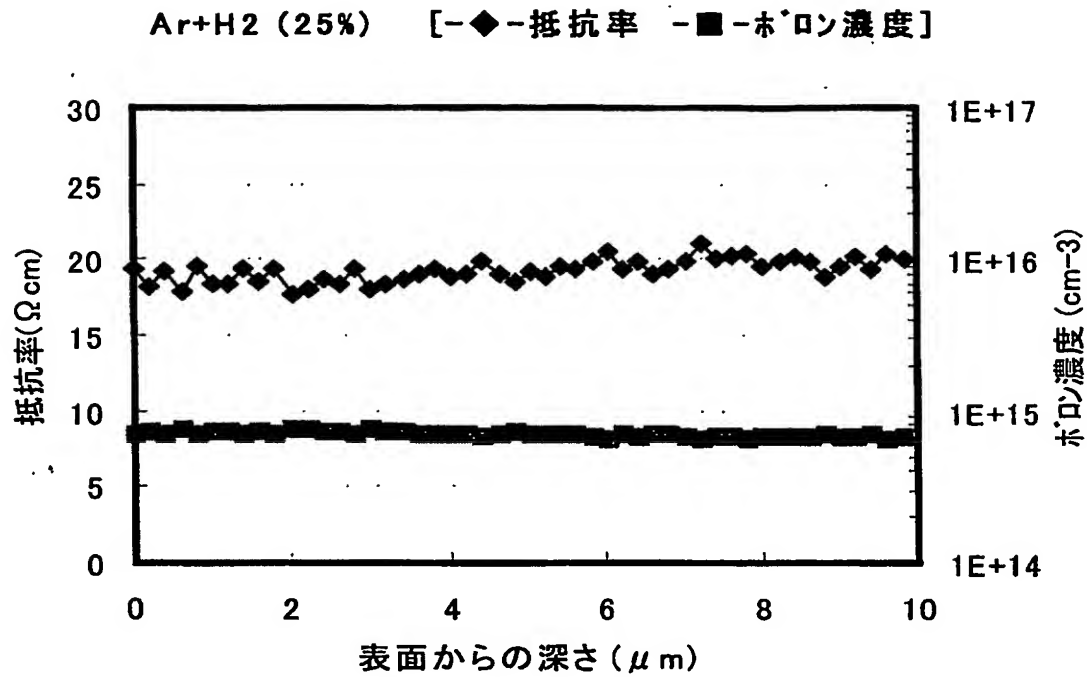


【図 3】

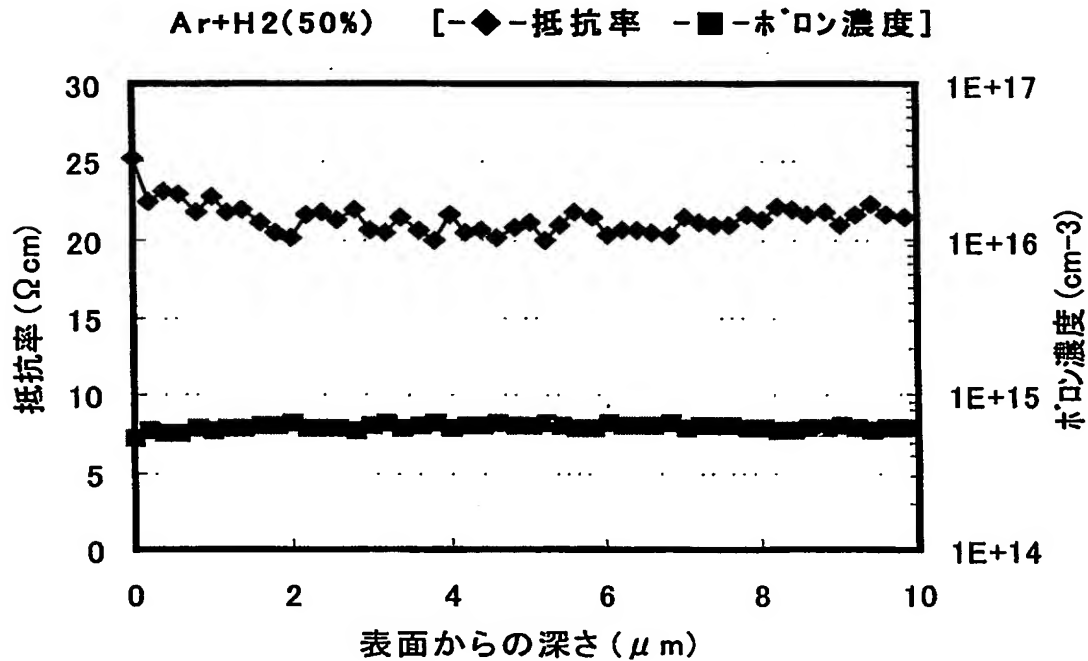
Ar+H2 (5%) [-◆-抵抗率 -■-ホロン濃度]



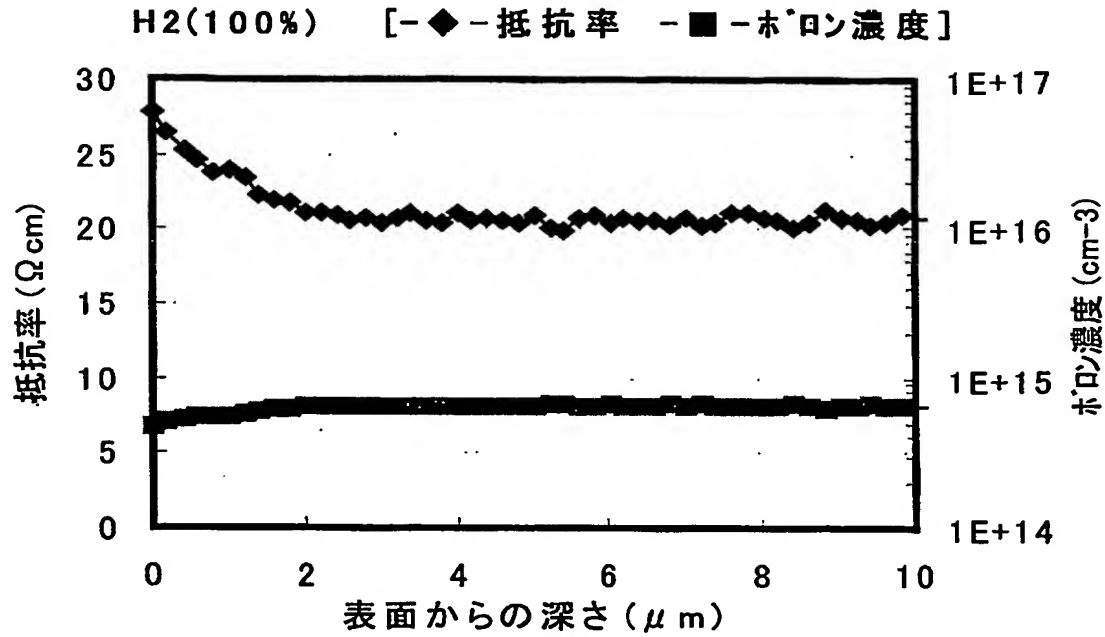
【図 4】



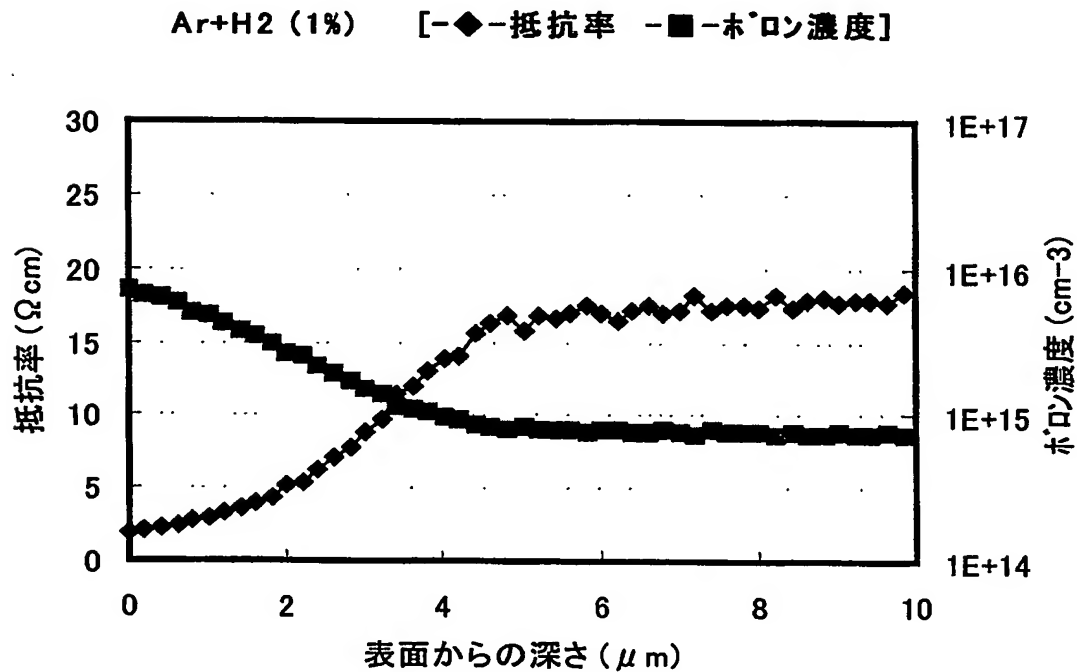
【図 5】



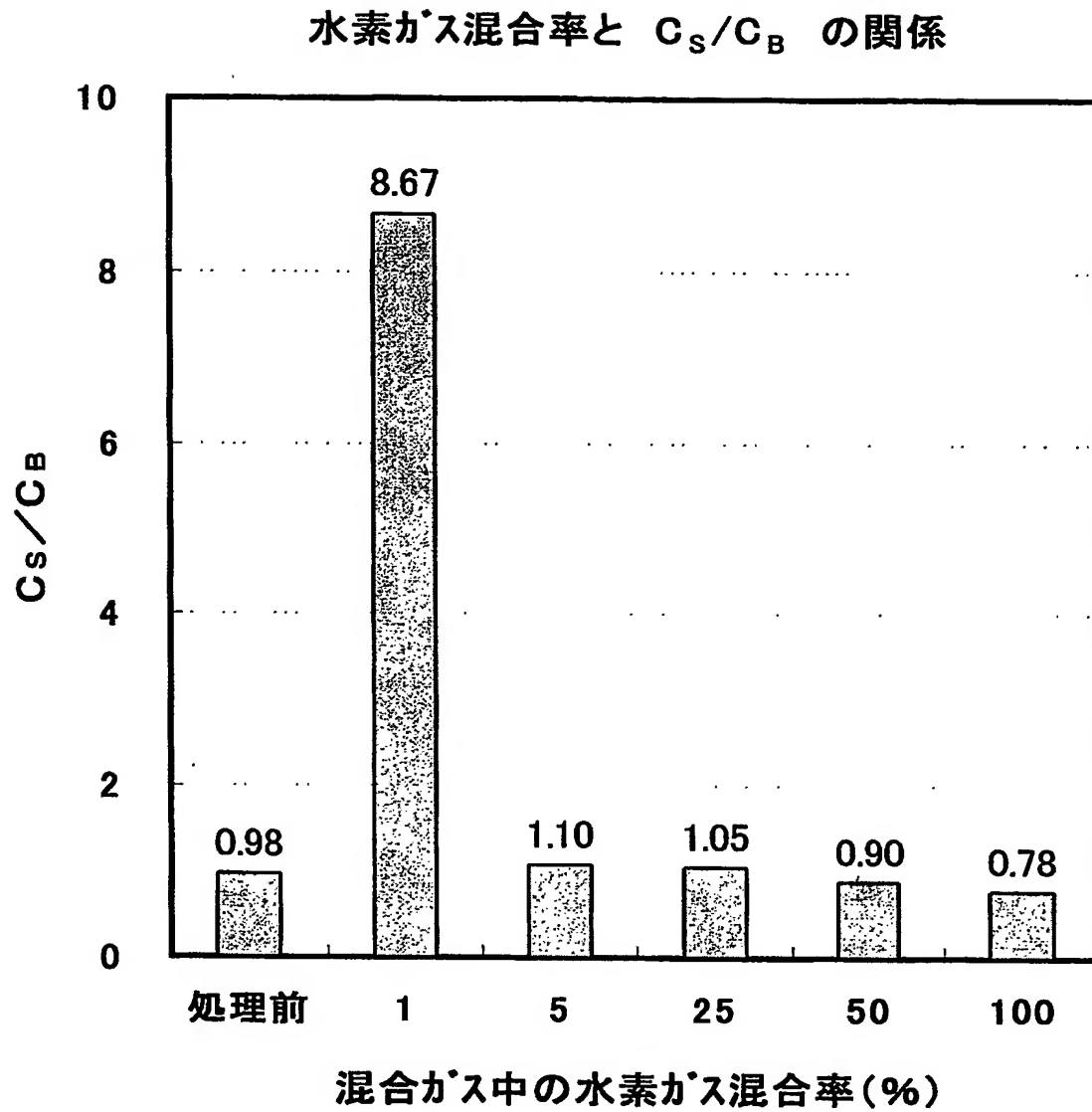
【図6】



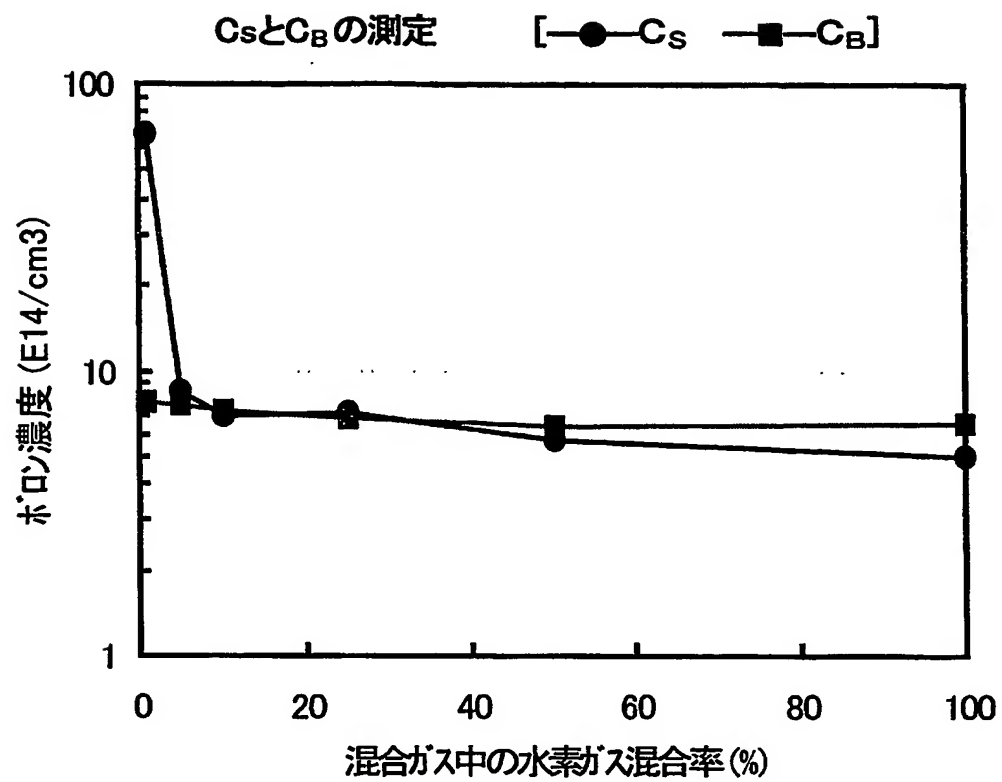
【図7】



【図 8】



【図 9】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコンウェーハのアニール処理に伴うボロン汚染の消滅方法、即ちアニール処理に伴うウェーハ表面近傍のボロン濃度増加の防止方法を提供することにより、ウェーハの表面とバルク中のボロン濃度差を無くすことである。

【解決手段】 表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が5%乃至100%である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することを特徴とするアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 6 0 8
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 3 7 6 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月30日

次頁無

特願 2002-252608

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302006854]

1. 変更年月日

2002年 1月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

三菱住友シリコン株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**